

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000332

International filing date: 14 January 2005 (14.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-245079  
Filing date: 25 August 2004 (25.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   8 月 2 5 日  
Date of Application:

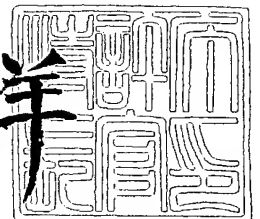
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 2 4 5 0 7 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 2 4 5 0 7 9 ]

出   願   人            株 式 会 社 資 生 堂  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   2 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 SHI16009  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 A61K 7/48  
A61K 7/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市都筑区早渕 2 - 2 - 1 株式会社資生堂 リサーチセンター（新横浜）内  
【氏名】 大村 孝之  
【特許出願人】  
【識別番号】 000001959  
【氏名又は名称】 株式会社資生堂  
【代理人】  
【識別番号】 100088214  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 生田 哲郎  
【電話番号】 03-5574-8226  
【連絡先】 担当  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100100402  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 名越 秀夫  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 061218  
【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

(a) 非乳化性架橋型シリコンと、(b) 成膜収縮率が 20% 以下のポリウレタンを主成分として含む成膜収縮率が 20% 以下の皮膜形成性ポリマー、(c) 液状油分、(d) 水を含むことを特徴とするしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 2】**

(a) 非乳化性架橋型シリコンが、メチルヒドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンとの反応によるクロスポリマー、部分長鎖アルキル化メチルヒドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンとの反応によるクロスポリマー及びメチルヒドロジェンポリシロキサンとアルケンとの反応によるクロスポリマーからなる群より選択される 1 種又は 2 種以上である請求項 1 記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 3】**

部分長鎖アルキル化メチルヒドロジェンポリシロキサンの長鎖アルキルの炭素数が 10 ~ 14 である請求項 2 記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 4】**

非乳化性架橋型シリコンが、液状油分で膨潤された膨潤物で配合される請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 5】**

ポリウレタンが、イソシアネート化合物と、ポリエーテルジオールとポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有アルキレンジオールとを含むジオール化合物とを反応させて得られるポリウレタンである請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 6】**

イソシアネート化合物として、イソホロンジイソシアネートを含むことを特徴とする請求項 5 記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 7】**

ポリエーテルジオールがポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートジオールがポリヘキサメチレンカーボネートジオール、カルボキシル基含有アルキレンジオールがジメチロールプロピオン酸及び／又はジメチロールブタン酸である請求項 5 又は 6 記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 8】**

ポリウレタンの皮膜強度が  $300 \sim 700 \text{ kg} / \text{cm}^2$  である請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 9】**

ポリウレタンの皮膜伸度が 200 ~ 500 % である請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 10】**

成膜収縮率が 20% 以下のポリウレタンを主成分として含む成膜収縮率が 20% 以下の皮膜形成性ポリマーが、水分散物で配合される請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 11】**

ポリウレタン水分散物中のポリウレタンの平均粒径が 10 ~ 300 nm である請求項 10 記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 12】**

ポリウレタン水分散物中のポリウレタンが、平均粒径 20 ~ 60 nm と平均粒径 150 ~ 200 nm の混合物である請求項 10 又は 11 記載のしわ改善用皮膚外用剤。

**【請求項 13】**

非乳化性架橋型シリコンを皮膚外用剤全量中 0.5 ~ 5.0 質量% 及び成膜収縮率が 20% 以下のポリウレタンを皮膚外用剤全量中 0.1 ~ 10.0 質量% 含有することを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】しわ改善用皮膚外用剤

【技術分野】

【0001】

本発明はしわ改善用の皮膚外用剤に関する。さらに詳しくは、前記皮膚外用剤を皮膚に塗布したときに、乾燥する過程で形成される皮膜によってしわを改善するしわ改善用の皮膚外用剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、皮膚のしわを改善することを目的として皮膚外用剤に皮膜剤を用いることが行われている。皮膜剤の利用は皮膜形成の際の乾燥過程で皮膜が収縮する性質を活用したもので、その成膜収縮力により、皮膚の小じわを引っ張り上げて、はり感をアップさせ、一時的に小じわを除去するという考えに基づくものであった。そのため、皮膜剤としては、収縮力が強い、硬い皮膜を形成するものが用いられていた。

【0003】

このような収縮力が強いポリマーを用いたしわ改善剤に配合する皮膜剤としては、例えば、ポリウレタン（特許文献1参照）が知られており、また、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリビニルアルコール、アクリル系水溶性樹脂、セルロース系水溶性樹脂、澱粉及びその誘導体、ゼラチン、アルギン酸ナトリウム等の皮膜形成性ポリマーが強い収縮力の皮膜を形成して、しわを改善することを課題として研究がなされている（例えば、特許文献2参照）。

【0004】

しかしながら、収縮する力の強い皮膜剤を用いた場合は皮膜剤の収縮により、皮膚への密着力が弱くなる、皮膚の弾性についてゆけずに剥離し易くなる、また皮膜が硬いために使用中に違和感がある、短時間で皮膜が破断してしまう、皮膜にテカリが生じる等しわ改善効果が極めて低く、使用性、使用感も悪いという問題があった。

【0005】

【特許文献1】特表平11-504949号公報

【特許文献2】特開平5-933号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は、しわ改善効果、使用性、使用感に優れたしわ改善用の皮膚外用剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、非乳化性の架橋型シリコンと、収縮力の弱い皮膜を形成するポリウレタンを配合して皮膚外用剤を調製することにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

本発明は、従来の粉末や収縮する皮膜を用いる考えに基づくものではなく、逆にしわの部位に応じて、形を自由自在に変形できるペースト状物と、収縮しない膜で「しわを膜で埋める」という発想に立ち、本発明をなすに至ったものである。すなわち、自由自在に変形できる非乳化性の架橋型シリコンと、収縮しない皮膜剤としてポリウレタンを用いることにより、従来とは異なる作用機序により、従来より優れた機能の新規なしわ改善用皮膚外用剤が得られたものである。

【0009】

すなわち、本発明は、（a）非乳化性架橋型シリコンと、（b）成膜収縮率が20%以下のポリウレタンを主成分として含む成膜収縮率が20%以下の皮膜形成性ポリマー、（c）液状油分、（d）水を含むことを特徴とするしわ改善用皮膚外用剤である。

## 【0010】

前記皮膜形成性ポリマーとは、ポリマーの水分散物を皮膚や基材に塗布し、乾燥させたときに皮膚や基材上に成膜を形成するポリマーである。

## 【0011】

前記非乳化性架橋型シリコーンは、メチルヒドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンとの反応によるクロスポリマー、部分長鎖アルキル化メチルヒドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンとの反応によるクロスポリマー及びメチルヒドロジェンポリシロキサンとアルケンとの反応によるクロスポリマーからなる群より選択される1種又は2種以上であることが好ましい。

## 【0012】

前記部分長鎖アルキル化メチルヒドロジェンポリシロキサンにおいては、その長鎖アルキルの炭素数は10～14であることが好ましい。

## 【0013】

また、非乳化性架橋型シリコーンは、液状油分で膨潤された膨潤物で配合されることが好ましい。

## 【0014】

前記ポリウレタンは、イソシアネート化合物と、ポリエーテルジオールとポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有アルキレンジオールとを含むジオール化合物とを反応させて得られるポリウレタンであることが好ましく、前記イソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネートを含むことが好ましい。

## 【0015】

さらに、前記好ましいポリウレタンにおいて、ポリエーテルジオールはポリテトラメチレングリコールであり、ポリカーボネートジオールはポリヘキサメチレンカーボネートジオールであり、カルボキシル基含有アルキレンジオールはジメチロールプロピオン酸及び／又はジメチロールブタン酸であることが好ましい。

## 【0016】

また、本発明においては、前記ポリウレタンの皮膜強度が $300 \sim 700 \text{ kg/cm}^2$ であることが好ましい。

## 【0017】

また、ポリウレタンの皮膜伸度が $200 \sim 500\%$ であることが好ましい。

## 【0018】

前記成膜収縮率が20%以下のポリウレタンを主成分として含む成膜収縮率が20%以下の皮膜形成性ポリマーは、水分散物で配合されることが好ましい。

## 【0019】

前記ポリウレタン水分散物中のポリウレタンの平均粒径が $10 \sim 300 \text{ nm}$ であることが好ましい。

## 【0020】

また、前記ポリウレタン水分散物中のポリウレタンが、平均粒径 $20 \sim 60 \text{ nm}$ と平均粒径 $150 \sim 200 \text{ nm}$ の混合物からなることが好ましい。

## 【0021】

本発明のしわ改善用皮膚外用剤は、非乳化性架橋型シリコーンを皮膚外用剤全量中0.5～5.0質量%及び成膜収縮率が20%以下のポリウレタンを皮膚外用剤全量中0.1～10.0質量%含有することが好ましい。

## 【0022】

本発明における収縮力とは、ポリマーが分散された水分散物が皮膜を形成する際に、収縮する力であり、その力は成膜収縮率で評価する。成膜収縮率とは、ポリマーが分散された水分散物の薄層を乾燥させて皮膜を形成させたとき、その皮膜がもとの水分散物の薄層に対して収縮した収縮の度合いをいう。具体的には、固形換算分1gとなる量のポリマーが分散された水分散物を $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ のポリエチレン製モールド上に膜厚約0.5mmとなるように流し込み、所定温度（50℃）にて所定時間（室温3日間）乾燥させて得ら

れるフィルムの縦横の長さを計測し、次式に従い算出されるものである。

【0023】

成膜収縮率 (%) = [(縦測定値 × 横測定値) / 25] × 100

【0024】

また、ポリマーの皮膜強度及び皮膜伸度は、ポリマーが分散された水分散物の薄層を乾燥させて得られる皮膜の強度及び伸度をいい、具体的には、固形換算分 1 g となる量のポリマーが分散された水分散物を 5 cm × 5 cm のポリエチレン製モールド上に膜厚約 0.5 mm となるように流し込み、所定温度 (50℃) にて所定時間 (室温 3 日間) 乾燥させて得られるフィルムを 3 号ダンベルにて型抜きし、オリエンティック株式会社製「引っ張り試験機 RTM-250」のオートグラフを用い、温度 20℃・クロスヘッドスピード 300 mm/min. の条件にて測定した値である。

【発明の効果】

【0025】

本発明により得られるしわ改善用皮膚外用剤は、べたつかず、一方で、柔らかく、しなやかで、弾力性があり、柔軟であり、ひび割れしたり、剥離したりすることがなく、皮膚への密着性がよく、違和感がなく軽い感触で、長時間良好なつけ心地が保たれ、小じわをも確実に除去した状態を長時間持続させることができる (長時間しわ改善効果が持続する) 従来にないしわ改善効果を有するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳述する。

【0027】

本発明の必須成分である非乳化性架橋型シリコーンについて詳述する。

【0028】

非乳化性架橋型シリコーンは、シリコーン鎖の一部を架橋した架橋型シリコーンでそれ自体油と水を乳化する機能を持たないものである。非乳化性であることは、水及び油と共に架橋型シリコーンを配合した組成物をホモミキサー等を用いて高速攪拌したときに、乳化しないか、乳化した場合でも、乳化粒子径が 50 μm 以上で大きく、乳化物をしばらく放置させたときに乳化状態が保たれないことで確認できる。

【0029】

本発明に用いられる非乳化性の架橋型シリコーンとしては、例えば、メチルヒドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンの反応によるクロスポリマー (以下、ジメチコン/ビニルジメチコンクロスポリマーという。)、部分長鎖アルキル化メチルヒドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンの反応によるクロスポリマー (以下、ビニルジメチコン/アルキルジメチコンクロスポリマーという。)、メチルヒドロジェンポリシロキサンとアルケンとの反応によるクロスポリマー (以下、ジメチコンクロスポリマーという。) 等が挙げられる。本発明においては、上記 3 種のクロスポリマーからなる群より選択される 1 種又は 2 種以上を用いることが好ましい。

【0030】

前記メチルビニルポリシロキサンにおいては、少なくとも、分子中にビニル基を 2 個有するものが用いられ、本発明において効果的にクロスポリマーを生成する。また、生成に際して一般的には分子中にビニル基を 1 個有するメチルビニルポリシロキサンが用いられ、このものはクロスポリマーの架橋率をコントロールする役割を果たす。

【0031】

部分長鎖アルキル化メチルヒドロジェンポリシロキサンの長鎖アルキルの炭素数は、任意に設定できるが、本発明においては 10～14 であることが好ましく、炭素数 12 のラウリル基が最適である。

【0032】

前記アルケンにおいては、少なくとも、分子中にビニル基を 2 個有するものが用いられ、本発明において効果的にクロスポリマーを生成する。また、生成に際して一般的には分

子中にビニル基を1個有するアルケンが用いられ、このものはクロスポリマーの架橋率をコントロールする役割を果たす。

#### 【0033】

本発明においては、前記ジメチコン／ビニルジメチコンクロスポリマーは、INCI名ジメチコン／ビニルジメチコンクロスポリマーあるいはポリシリコーン-11と称されるものが該当する。また、ジメチコンクロスポリマーは、INCI名ジメチコンクロスポリマーと称されるものが該当する。また、ビニルジメチコン／アルキルジメチコンクロスポリマーのうち、ラウリル化メチルヒドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンとの反応によるクロスポリマー（以下、ビニルジメチコン／ラウリルジメチコンクロスポリマーという。）は、INCI名ビニルジメチコン／ラウリルジメチコンクロスポリマーと称されるものが該当する。

#### 【0034】

非乳化性架橋型シリコーンの含有量は、皮膚外用剤全量中0.5～5.0質量%であることが好ましい。含有量が0.5質量%未満では本発明の十分な効果が得られにくく、また、5.0質量%を越えて配合しても効果の増強はみられず、かえってべたつきを生じるようになってくる。

#### 【0035】

本発明において用いられる液状油分としては、常温（25℃）で液状の化粧料に配合できる液状油分であれば特に制限されない。液状油分としては、例えば、液状シリコーン油、液状炭化水素油、液状エステル油、液状高級脂肪酸等が挙げられる。

#### 【0036】

前記液状シリコーン油としては、直鎖状あるいは環状のシリコーン油が挙げられ、具体的には、ジメチルシリコーン、デカメチルシクロペンタシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、フェニルジメチコン、オクチルトリメチコン等が挙げられる。

#### 【0037】

また、前記液状炭化水素油としては、流動パラフィン、スクワラン、軽質イソパラフィン、 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、イソデカン等が挙げられる。

#### 【0038】

また、前記液状エステル油としては、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、アジピン酸ジイソブチル、コハク酸ジ2-エチルヘキシル、2-エチルヘキサン酸セチル、2-エチルヘキサン酸2-ヘキシルデシル、ジ2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、トリ2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、トリ（カプリル・カプリン酸）グリセリン、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、イソノナン酸2-エチルヘキシル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソデシル、イソノナン酸イソトリデシル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、ミリスチン酸2-オクチルデシル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸2-ヘキシルデシル、イソステアリン酸セチル、イソステアリン酸イソプロピル、イソステアリン酸2-ヘキシルデシル、イソステアリン酸イソステアリル、ビバリン酸イソデシル、ビバリン酸イソステアリル、ビバリン酸2-オクチルドデシル、ジメチルオクタン酸2-オクチルドデシル、ヒドロキシステアリン酸2-エチルヘキシル、12-ステアロイルステアリン酸2-オクチルドデシル、オレイン酸オレイル、サリチル酸2-エチルヘキシル、ホホバ油等が挙げられる。

#### 【0039】

また、前記液状高級脂肪酸としては、イソステアリン酸等が挙げられる。

#### 【0040】

本発明における液状油分は、本発明の皮膚外用剤を形成する一成分として配合されるが、前記非乳化性架橋型シリコーンの膨潤剤としての機能も発揮する。

#### 【0041】

本発明においては、皮膚外用剤を調製するに際して、非乳化性架橋型シリコーンを、前記液状油分で膨潤された膨潤物（ゲル状組成物）で配合することが好ましい。これにより



優れた効果を有する皮膚外用剤を安定に調製することができる。

【0042】

この場合の液状油分としては、特に、常温で低粘度、例えば100mPa・s以下の液状油分が好ましい。好ましい粘度範囲は1～100mPa・sである。

【0043】

本発明において好ましい配合形態である非乳化性架橋型シリコーン液状油膨潤物において、非乳化性架橋型シリコーンと液状油の混合の比率は質量比で、5～40：95～60が好適である。この範囲において本発明皮膚外用剤にとって好適な膨潤物となる。

【0044】

前記非乳化性架橋型シリコーン液状油膨潤物は、市販されているので、その市販品を用いることが可能であり、市販品の例としては、以下のようなものが挙げられる。

【0045】

INCI名ジメチコン／ビニルジメチコンクロスポリマーあるいはポリシリコーン-11と称されるものの膨潤物として、KSG-15（（ジメチコン／ビニルジメチコン）クロスポリマー、シクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は約5%）、KSG-16（（ジメチコン／ビニルジメチコン）クロスポリマー、ジメチコン6mPa・sの混合物で架橋物は約25%）、KSG-18（（ジメチコン／ビニルジメチコン）クロスポリマー、フェニルトリメチコンの混合物で架橋物は約15%）（以上、信越化学工業株式会社製）、GRANSIL GCM（ポリシリコーン-11とオクタメチルシクロテトラシロキサンの混合物で架橋物は約6%）、GRANSIL GCM-5（ポリシリコーン-11とデカメチルシクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は約6%）、GRANSIL IDS（ポリシリコーン-11とイソデカンの混合物で架橋物は約7%）、GRANSIL DMG-6（ポリシリコーン-11とジメチコン6mPa・sの混合物で架橋物は約18%）、GRANSIL DMG-20（ポリシリコーン-11とジメチコン20mPa・sの混合物で架橋物は約25%）、GRANSIL DMG-50（ポリシリコーン-11とジメチコン50mPa・sの混合物で架橋物は約26%）、GRANSIL PM（ポリシリコーン-11とフェニルトリメチコンの混合物で架橋物は約20%）、GRANSIL ININ（ポリシリコーン-11とイソノナン酸イソノニルの混合物で架橋物は約15%）（以上、GRANT社製）等が挙げられる。

【0046】

また、INCI名ビニルジメチコン／ラウリルジメチコンクロスポリマーと称されるものの膨潤物として、KSG-41（（ビニルジメチコン／ラウリルジメチコン）クロスポリマー、流動パラフィンの混合物で架橋物は約30%）、KSG-42（（ビニルジメチコン／ラウリルジメチコン）クロスポリマー、軽質イソパラフィンの混合物で架橋物は約25%）、KSG-43（（ビニルジメチコン／ラウリルジメチコン）クロスポリマー、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリルの混合物で架橋物は約30%）、KSG-44（（ビニルジメチコン／ラウリルジメチコン）クロスポリマー、スクワランの混合物で架橋物は約5%）（以上、信越化学工業株式会社製）等が挙げられる。

【0047】

さらに、INCI名ジメチコンクロスポリマーと称されるものの膨潤物として、DC9040（ジメチコンクロスポリマー、デカメチルシクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は12%）、DC9041（ジメチコンクロスポリマー、ジメチコン5mPa・sの混合物で架橋物は16%）、DC9045（ジメチコンクロスポリマー、デカメチルシクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は12.5%）（以上、東レ・ダウコーニング株式会社製）等が挙げられる。

【0048】

液状油分の含有量は、皮膚外用剤全量中0.5～30.0質量%であることが好ましい。含有量がこの範囲において、本発明の十分な効果を得ることができる。

【0049】

本発明しわ改善用皮膚外用剤には、さらに必須成分として、水に不溶の成膜収縮率が2

0%以下の皮膜形成性ポリマーが含有され、前記皮膜形成性ポリマーは、成膜収縮率が20%以下のポリウレタンを主成分とする。なお、成膜収縮率は前記において定義される。

#### 【0050】

本発明においては、皮膜形成性ポリマーとして成膜収縮率が20%以下のポリウレタンからなるものが好ましい。ただし、全皮膜形成性ポリマーの成膜収縮率が20%以下であることを条件として、本発明の効果を損なわない範囲で、他の皮膜形成性ポリマーの配合を拒むものではない。

#### 【0051】

前記成膜収縮率が20%を越えるものはしわ改善効果が弱く、皮膚上で剥離し、「テカリ」が目立つようになり、使用性においても違和感がある等本発明の効果を発揮し得ない。成膜収縮率の好ましい範囲は10%以下である。成膜収縮率の下限は0の収縮しないものが好ましいが、5%で充分であり、産業上実用的でもある。すなわち、本発明における成膜収縮率は0~20%であり、その範囲内で上記好ましい上限及び下限の組み合わせの範囲、具体的には5~20%、0~10%、5~10%等のものが用いられる。

#### 【0052】

本発明において用いられるポリウレタンは、ウレタン結合を持つポリマーであり、ウレタン結合はイソシアネート基と水酸基等の活性水素を有する化合物との付加反応によって生成される。本発明におけるポリウレタンとしては、少なくとも、(A) イソシアネート基を2個含有するイソシアネート化合物と、(B) 水酸基を2個含有するジオール化合物とを反応させて常法により得られるものが好ましい。

#### 【0053】

前記イソシアネート化合物(A成分)としては、通常のポリウレタンの製造に使用されるものであれば特に限定はなく、例えば、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物等の有機ジイソシアネート化合物が好ましいものとして挙げられる。さらに好ましくは、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物である。イソシアネート化合物は、1種又は2種以上が任意に選択されて用いられる。

#### 【0054】

前記脂肪族ジイソシアネート化合物の例としては、例えば、エチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

#### 【0055】

前記脂環式ジイソシアネート化合物としては、例えば、水素添加4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート(以下、「IPDI」という。)、ノルボルナレンジイソシアネート等が挙げられる。

#### 【0056】

前記芳香族ジイソシアネート化合物としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。

#### 【0057】

前記イソシアネート化合物(A成分)の具体的な化合物の中では、耐候性に優れ、かつ入手が容易である点で、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、IPDI、ノルボルナレンジイソシアネート等が好ましい。特に、IPDIが好ましい。

#### 【0058】

前記ジオール化合物(B成分)としては、通常のポリウレタンの製造に使用されるものであれば特に限定はなく、例えば、アルキレンジオール、カルボキシル基含有アルキレンジオール、脂環式ジオール、スピロジオール、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリブタジエンジオール、ポリイソプレレンジオール、ポリオレフィレンジオール等が好ましい例として挙げられる。中でも、アルキレンジオール

、カルボキシル基含有アルキレンジオール、脂環式ジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオールがさらに好適に用いられる。ジオール化合物は、1種又は2種以上が任意に選択されて用いられる。

#### 【0059】

前記アルキレンジオールの例としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサレンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール等が挙げられる。

#### 【0060】

前記カルボキシル基含有アルキレンジオールとしては、ジメチロール、ジエタノール、ジプロパノール等のジアルキロール基を持った炭素数3~26、好ましくは3~12のカルボン酸が好適な例として挙げられる。具体的な例としては、例えば、ジメチロールプロピオン酸（以下、「DMPA」という。）、ジメチロールブタン酸（以下、「DMBA」という。）が好適な例として挙げられ、両者を混合して用いてもよい。

#### 【0061】

本発明においては、ジオール化合物としてカルボキシル基含有アルキレンジオールを用いて反応し、分子中にカルボキシル基を含有するポリウレタンとすると、分子中に組み込まれたカルボキシル基をトリエチルアミン、トリメチルアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエタノールアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の中和剤で中和することにより、後述するポリウレタンを配合する好ましい形態である水分散物が安定に得られる。

#### 【0062】

前記脂環式ジオールの例としては、例えば、1, 4-シクロヘキサジメタノール（以下、「CHDM」という。）が、皮膚に適度な強度を与える点から好適な例として挙げられる。

#### 【0063】

前記スピロジオールの例としては、例えば、スピログリコール等が好適な例として挙げられる。

#### 【0064】

前記ポリエステルジオールの例としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸の少なくとも1種と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサレンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール（以下、「PEG」という。）、ポリプロピレングリコール（以下、「PPG」という。）、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、スピログリコール等のジオールの少なくとも1種とを縮重合させて得られるものやラクトン酸の開環重合により得られるものが挙げられる。

#### 【0065】

前記ポリエーテルジオールの例としては、前記ポリエステルジオールの合成に使用するジオール中に含まれるポリエーテルジオールが挙げられ、例えば、ジエチレングリコール、PEG等のポリオキシエチレンジオール、PPG等のポリオキシプロピレンジオール、ポリテトラメチレングリコール（以下、「PTMG」という。）等のポリオキシテトラメチレンジオール、ビスフェノールA等のフェノール類、ビスフェノールAにプロピレンオキサイド（以下、「PO」という。）またはエチレンオキサイド（以下、「EO」という。）の少なくとも一方を開環付加重合させたもの（共重合体の場合は、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよい。）等が挙げられる。これらの中では、PEG、PPG、PTMGが好ましく、特にPTMGが軟らかい皮膚を形成する、皮膚への密着性が優れる等の点で好ましい。

#### 【0066】

前記ポリカーボネートジオールの例としては、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネー

トジオール（以下、「PHMC」という。）が軟らかい皮膜を形成する、皮膚への密着性が優れる等の点から好適な例として挙げられる。

#### 【0067】

本発明においては、ジオール化合物（B成分）として、ポリエーテルジオールと、ポリカーボネートジオールと、カルボキシル基含有アルキレンジオールとを混合して用いると優れたしわ改善効果を発揮する皮膜を形成するポリウレタンが得られるので好ましい。

#### 【0068】

本発明においては、ポリエーテルジオールとポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有アルキレンジオールとの混合において、前記ポリエーテルジオールとしてPTMG、ポリカーボネートジオールとしてPHMC、カルボキシル基含有アルキレンジオールとしてDMPA及び／又はDMBAを用いることが、さらに好ましい。

#### 【0069】

本発明においては、前記好ましいジオール化合物を用いる場合、イソシアネート化合物としてIPDIを含むものを用いることが特に好ましく、イソシアネート化合物としてIPDIを含み、ジオール化合物としてPTMGと、PHMCと、DMPA及び／又はDMBAとを用いて合成されたポリウレタンを用いることにより、最も優れたしわ改善効果を発揮するしわ改善用皮膚外用剤が得られる。

#### 【0070】

前記イソシアネート化合物（A成分）、ジオール化合物（B成分）のモル比は、A成分／B成分＝2／0.8～2／1.8の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくはA成分／B成分＝2／1～2／1.8である。

#### 【0071】

本発明においては、ポリウレタンの構造中にアルキレンオキサイド（以下、「RO」という。）から誘導される構造単位を有するポリウレタンを用いることが好ましく、これにより後述する好適な態様であるポリウレタン水分散物から得られる皮膜の伸度を適当なものにコントロールすることが容易になり、柔軟な皮膜をつくることができる。このポリウレタンを用いて皮膚外用剤を調製することにより、優れた効果を発揮する使用性にも優れた皮膚外用剤を得ることができる。

#### 【0072】

ROから誘導される構造単位を有する化合物としては、例えば、ジエチレングリコール、PEG等のポリオキシエチレンジオール、PPG等のポリオキシプロピレンジオール、PTMG等のポリオキシテトラメチレンジオール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール（EO／POブロックコポリマー）、ビスフェノールA等のフェノール類、ビスフェノールAにPOまたはEOの少なくとも一方を開環付加重合させたもの（共重合体の場合は、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよい。）等が挙げられ、好ましくはPEG、PPG、PTMG等が用いられる。

#### 【0073】

なお、本発明においてROから誘導される構造単位を有する化合物は、前記（B）成分中のポリエーテルジオール成分として用いられる。

#### 【0074】

本発明において、皮膚外用剤を調製するに当たって、本発明に係る皮膜形成性ポリマーは、本発明の必須構成成分である水に分散させた水分散物として配合することが好ましい。該水分散物は皮膚に塗布され、乾燥させたときに皮膚上にポリマーの皮膜を形成する。

#### 【0075】

ポリウレタン水分散物は常法により製造されるが、例えば、有機溶媒中で反応して得られたイソシアネート基の残存したプレポリマーを、水酸化カリウムを含む水に高速攪拌下で分散させ、さらに鎖長延長反応を行なって、高分子量化させ、得られた水性液より前記有機溶媒を回収することによって得ることができる。

#### 【0076】

本発明において、前記ポリウレタン及びポリウレタン水分散物は、さらに以下のものが

好ましい。すなわち、

【0077】

ポリウレタンの皮膜特性として、強度が $300 \sim 700 \text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは $400 \sim 600 \text{ kg/cm}^2$ である。強度が $300 \text{ kg/cm}^2$ 未満であると、皮膚の動きに耐えられず、剥離を生じやすくなる傾向にある。また、 $700 \text{ kg/cm}^2$ を越えると、皮膚上で違和感を感じるようになってくる。また、伸度が $200 \sim 500\%$ 、より好ましくは $300 \sim 500\%$ である。伸度が $200\%$ 未満であると、皮膚上で成膜したときに、皮膚の動きに対応しにくい。また、 $500\%$ を越えるとしわ改善効果が充分得られなくなる。

【0078】

ポリウレタン水分散物中のポリウレタンの平均粒径が $10 \sim 300 \text{ nm}$ 、より好ましくは $20 \sim 200 \text{ nm}$ である。平均粒径が $10 \text{ nm}$ 未満であると、小じわを改善する効果は充分あるが、これに比べて大じわを改善する効果が不足するようになる。また、平均粒径が $300 \text{ nm}$ を越えると、皮膚への密着性が悪く、剥離を生じやすくなる傾向にある。

【0079】

本発明においては、粒径の異なる2種のポリウレタン水分散物を用いることが好ましい態様である。これにより、しわ改善効果が優れたものができるとともに、皮紋消し効果も得られるようになる。前記粒径の異なる2種のポリウレタンとしては、平均粒径 $20 \sim 60 \text{ nm}$ と平均粒径 $150 \sim 200 \text{ nm}$ のポリウレタンが好ましい。

【0080】

以下に本発明に用いられる成膜収縮率が $20\%$ 以下のポリウレタンの製造例を挙げる。

【0081】

(製造例1)

攪拌装置、温度計、窒素導入管および還流冷却器を備えた4つ口フラスコに、IPDI  $50 \text{ g}$ 、PTMG (分子量 $1000$ )  $120 \text{ g}$ 、CHDM  $5 \text{ g}$ 、及びDMBA  $10 \text{ g}$ を入れ、溶剤として酢酸エチル  $50 \text{ g}$ を加え、オイルバスを使用して $80^\circ\text{C}$ に加熱して6時間反応させ、イソシアネート基の残存したプレポリマーを得た。このイソシアネート基の残存したプレポリマーを $50^\circ\text{C}$ まで冷却した後、水酸化カリウム  $6 \text{ g}$ を含む水  $800 \text{ g}$ に高速攪拌下で分散させ、さらに $50^\circ\text{C}$ にて3時間鎖長延長反応を行なって、高分子量化させた。得られた水性液より前記酢酸エチルを回収し、実質的に溶剤を含まないポリウレタン水分散物(ポリウレタン固形分 $20$ 質量%)を得た。

(平均粒径： $170 \text{ nm}$ 、皮膜強度： $410 \text{ kg/cm}^2$ 、皮膜伸度： $320\%$ 、成膜収縮率： $11\%$ )

【0082】

(製造例2)

攪拌装置、温度計、窒素導入管および還流冷却器を備えた4つ口フラスコに、IPDI  $50 \text{ g}$ 、PTMG (分子量 $1000$ )  $60 \text{ g}$ 、PHMC (分子量 $2000$ )  $40 \text{ g}$ 、及びDMBA  $10 \text{ g}$ を入れ、溶剤として酢酸エチル  $50 \text{ g}$ を加え、オイルバスを使用して $80^\circ\text{C}$ に加熱して3時間反応させた。その後、N-メチルジエタノールアミン(NMDEtA)  $2 \text{ g}$ ならびに酢酸エチル  $40 \text{ g}$ を追加して、さらに $80^\circ\text{C}$ にて3時間反応させ、イソシアネート基の残存したプレポリマーを得た。このイソシアネート基の残存したプレポリマーを $50^\circ\text{C}$ まで冷却した後、水酸化カリウム  $6 \text{ g}$ を含む水  $700 \text{ g}$ に高速攪拌下で分散させ、さらに $50^\circ\text{C}$ にて3時間鎖長延長反応を行なって、高分子量化させた。得られた水性液より前記酢酸エチルを回収し、実質的に溶剤を含まないポリウレタン水分散物(ポリウレタン固形分 $20$ 質量%)を得た。

(平均粒径： $40 \text{ nm}$ 、皮膜強度： $530 \text{ kg/cm}^2$ 、皮膜伸度： $360\%$ 、成膜収縮率： $9\%$ )

【0083】

本発明における成膜収縮率が $20\%$ 以下のポリウレタンの含有量は、皮膚外用剤全量中 $0.1 \sim 10.0$ 質量%であることが好ましい。含有量が $0.1$ 質量%未満であると本

発明の効果が充分得られにくく、また、10.0質量%を越えると皮膚から剥離を生じやすくなる傾向にある。さらに好ましい含有量は皮膚外用剤全量中1.0~8.0質量%である。

#### 【0084】

本発明の皮膚外用剤には、前記のように成膜収縮率が20%以下のポリウレタン以外の他の皮膜形成性ポリマーの配合を拒むものではなく、そのポリマーとしてはアクリル系ポリマー等が挙げられる。また、成膜収縮率が20%以下のポリウレタン以外の他の皮膜形成性ポリマーを配合する場合においても、全皮膜形成性ポリマーの含有量が皮膚外用剤全量中0.1~10.0質量%の範囲であることが好ましい。

#### 【0085】

本発明の他の必須成分は水である。水は、前記他の必須成分中に含まれる水以外にもさらに適宜配合されて皮膚外用剤を形成する。

#### 【0086】

本発明の皮膚外用剤には、前記成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で通常化粧品や医薬品等に用いられる他の成分を配合することができる。前記任意配合成分としては、一部重複する記載であるが、例えば、前記以外の油分、粉末成分、界面活性剤、保湿剤、水溶性高分子、増粘剤、紫外線吸収剤、金属イオン封鎖剤、糖類、アミノ酸類、有機アミン類、pH調整剤、皮膚栄養剤、ビタミン類、酸化防止剤、香料等が挙げられる。

#### 【0087】

本発明のしわ改善用皮膚外用剤は前記成分を配合して常法にしたがって調製することができる。

#### 【0088】

本発明のしわ改善用の皮膚外用剤は、基礎化粧料のクリーム、乳液、ローション類、ジェル等として処方されて使用される。

#### 【実施例】

#### 【0089】

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。配合量は質量%である。実施例の説明に先立ち本発明で用いた皮膜の評価測定方法及び効果試験方法について説明する。

#### 【0090】

##### [皮膜の評価測定方法]

##### (1) 成膜収縮率

固形換算分1gとなる量のポリマーが分散された水分散物を5cm×5cmのポリエチレン製モールド上に膜厚約0.5mmとなるように流し込み、所定温度(50℃)にて所定時間(室温3日間)乾燥させて得られるフィルムの縦横の長さを計測し、次式に従い成膜収縮率(%)を算出した。

#### 【0091】

$$\text{成膜収縮率}(\%) = [(\text{縦測定値} \times \text{横測定値}) / 25] \times 100$$

#### 【0092】

##### (2) 皮膜の強度・伸度の測定

固形換算分1gとなる量のポリマーの水分散物を5cm×5cmのポリエチレン製モールド上に膜厚約0.5mmとなるように流し込み、所定温度(50℃)にて所定時間(室温3日間)乾燥させて得られるフィルムを3号ダンベルにて型抜きし、試験に供した。強度、伸度の測定は、オリエンティック株式会社製「引っ張り試験機RTM-250」のオートグラフを用い、温度20℃・クロスヘッドスピード300mm/min.の条件にて行った。

#### 【0093】

##### (3) 水分散物の粒径測定

ポリマーの水分散物を大塚電子(株)製のレーザー光散乱粒度分布測定装置で測定した。

#### 【0094】

## [官能試験]

各試験品について、専門パネル 1 0 名に使用してもらい、(1) 塗布直後のしわ改善効果、(2) 塗布後、5 時間後のしわ改善効果、(3) 皮膚上からの剥離の有無(塗布後、3 時間後)、(4) テカリ(皮膚が脂ぎって光った状態)の有無、(5) べたつき感のなさ(塗布後、3 時間後)、(6) 違和感のなさ等の使用性、使用感を判定してもらい、以下の基準で評価した。

## 【0 0 9 5】

## 「評価基準」

## (1) 塗布直後のしわ改善効果

- ◎：しわ改善効果があると感じた人が 8 人以上
- ：しわ改善効果があると感じた人が 5 人～7 人
- △：しわ改善効果があると感じた人が 3 人～4 人
- ×：しわ改善効果があると感じた人が 2 人以下

## 【0 0 9 6】

## (2) 塗布 5 時間後のしわ改善効果

- ◎：しわ改善効果があると感じた人が 8 人以上
- ：しわ改善効果があると感じた人が 5 人～7 人
- △：しわ改善効果があると感じた人が 3 人～4 人
- ×：しわ改善効果があると感じた人が 2 人以下

## 【0 0 9 7】

## (3) 皮膚上からの剥離の有無

- ◎：剥離のなさを感じた人が 8 人以上
- ：剥離のなさを感じた人が 5 人～7 人
- △：剥離のなさを感じた人が 3 人～4 人
- ×：剥離のなさを感じた人が 2 人以下

## 【0 0 9 8】

## (4) テカリの有無

- ◎：テカリのなさを感じた人が 8 人以上
- ：テカリのなさを感じた人が 5 人～7 人
- △：テカリのなさを感じた人が 3 人～4 人
- ×：テカリのなさを感じた人が 2 人以下

## 【0 0 9 9】

## (5) べたつき感のなさ

- ◎：べたつきのなさを感じた人が 8 人以上
- ：べたつきのなさを感じた人が 5 人～7 人
- △：べたつきのなさを感じた人が 3 人～4 人
- ×：べたつきのなさを感じた人が 2 人以下

## 【0 1 0 0】

## (6) 違和感のなさ

- ◎：違和感のなさを感じた人が 8 人以上
- ：違和感のなさを感じた人が 5 人～7 人
- △：違和感のなさを感じた人が 3 人～4 人
- ×：違和感のなさを感じた人が 2 人以下

## 【0 1 0 1】

## [実施例 1～8、比較例 1～11]

表 1～4 に示した成分、配合量の処方(配合量合計 1 0 0 質量%)のしわ改善用皮膚外用剤を各成分を混合して調製した。また、前記実施例 1～8、比較例 1～11 のしわ改善用皮膚外用剤につき効果試験を行い、その評価結果を併せて表 1～4 に示した。

## 【0 1 0 2】

【表 1】

	実施例			
	1	2	3	4
イオン交換水	残量	残量	残量	残量
グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0
製造例 1 のポリウレタン水分散物	0.25 (0.05)	2.5 (0.5)	—	12.5 (2.5)
製造例 2 のポリウレタン水分散物	0.25 (0.05)	2.5 (0.5)	10.0 (2.0)	5.0 (1.0)
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注 1)	—	40.0 (5.0)	—	24.0 (3.0)
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注 2)	20.0 (1.0)	—	5.0 (0.25)	—
ジメチルシリコーン (20 mPa・s)	1.0	1.0	1.0	1.0
モノオレイン酸ポリオキシエチレン (10) ソルビタン (注 6)	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋型—ポリ—γ—グルタミン酸 Na の水分散物 (注 8)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)
パラベン	0.15	0.15	0.15	0.15
合計	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	○	◎	○	◎
塗布 5 時間後のしわ改善効果	○	○	○	◎
剥離の有無	○	◎	◎	◎
テカリの有無	○	◎	◎	◎
べたつき感のなさ	○	◎	◎	◎
違和感のなさ	○	◎	◎	○

(括弧内の数字は固形実分を示す。)

【0103】



【表 2】

	実施例			
	5	6	7	8
イオン交換水	残量	残量	残量	残量
グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0
製造例 1 のポリウレタン水分散物	25.0 (5.0)	35.0 (7.0)	20.0 (4.0)	30.0 (6.0)
製造例 2 のポリウレタン水分散物	—	—	20.0 (4.0)	20.0 (4.0)
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注 1)	10.0 (1.25)	—	—	40.0 (5.0)
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注 2)	—	30.0 (1.5)	20.0 (1.0)	—
ジメチルシリコーン (20 mPa・s)	1.0	1.0	1.0	1.0
モノオレイン酸ポリオキシエチレン (10) ソルビタン (注 6)	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋型-ポリ-γ-グルタミン酸 Na の水分散物 (注 8)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)
パラベン	0.15	0.15	0.15	0.15
合計	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	◎	◎	◎	◎
塗布 5 時間後のしわ改善効果	○	○	○	◎
剥離の有無	◎	◎	◎	○
テカリの有無	◎	◎	◎	○
べたつき感のなさ	◎	◎	◎	○
違和感のなさ	○	○	○	○

(括弧内の数字は固形実分を示す。)

【0104】

【表 3】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
製造例 1 のポリウレタン水分散物	2.5 (0.5)	20.0 (4.0)	—	—	—	35.0 (7.0)
製造例 2 のポリウレタン水分散物	2.5 (0.5)	20.0 (4.0)	—	—	—	—
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注 1)	—	—	10.0 (1.25)	—	40.0 (5.0)	—
ジメチルシリコーン(20mPa・s)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
モノオレイン酸ポリオキシエチレン (10) ソルビタン (注 6)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋型-ポリ-γ-グルタミン酸Na の水分散物 (注 8)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)
パラベン	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
合計	100	100	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	×	○	△	×	○	○
塗布 5 時間後のしわ改善効果	×	○	△	×	○	△
剥離の有無	×	×	○	×	×	×
テカりの有無	△	×	△	◎	◎	△
べたつき感のなさ	○	×	×	◎	×	×
違和感のなさ	○	×	○	×	△	×

(括弧内の数字は固形実分を示す。)

【0105】

【表 4】

	比較例				
	7	8	9	10	11
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量
グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
製造例 1 のポリウレタン水分散物	10.0 (2.0)	—	—	—	—
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注 1)	—	—	40.0 (5.0)	—	—
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注 2)	—	—	—	10.0 (0.5)	—
ポリウレタン水分散物 (注 3)	—	—	6.06 (2.0)	—	—
ジメチルシリコーン (20 mPa・s)	—	—	—	—	10.0
ポリウレタンの水分散物 (注 4)	—	—	—	25.0 (5.0)	—
ポリウレタンの水分散物 (注 5)	—	—	—	—	15.0 (3.0)
モノオレイン酸ポリオキシエチレン (10) ソルビタン (注 6)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
トリメチルシロキシケイ酸 (注 7)	5.0 (2.5)	—	—	—	—
ポリビニルアルコール	—	3.0	—	—	—
架橋型-ポリ-γ-グルタミン酸 Na の水分散物 (注 8)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)
パラベン	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
合計	100	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	△	×	×	△	△
塗布 5 時間後のしわ改善効果	×	×	△	×	△
剥離の有無	△	×	△	×	△
テカリの有無	×	○	×	×	△
べたつき感のなさ	○	×	○	×	×
違和感のなさ	×	◎	△	×	△

(括弧内の数字は固形実分を示す。)

## 【0106】

表 1 ~ 4 中

(注 1) DC9045 (固形分 12.5%) (東レ・ダウコーニング株式会社製)

(注 2) KSG-44 (固形分約 5%) (信越化学工業株式会社製)

(注 3) Avalure UR405 (固形分 33%) (NOVEON 社製)  
(平均粒径 100 nm、強度 40 kg/cm<sup>2</sup>、伸度 150%、成膜収縮率 35%)

(注 4) Avalure UR-445 (固形分 20%) (NOVEON 社製)

(平均粒径 5 nm、強度 240 kg/cm<sup>2</sup>、伸度 610%、成膜収縮率 27%)

(注5) ヨドゾール PUD (固形分 20%) (日本 NSC 株式会社製)

(平均粒径 20 nm、強度 200 kg/cm<sup>2</sup>、伸度 530%、成膜収縮率 23%)

(注6) NIKKOL TOL (日光ケミカルズ株式会社製)

(注7) KF7312J (デカメチルシクロペンタシロキサン溶液; 有効分 50%) (信越化学工業株式会社製) を配合

(注8) ジェルプロテイン A-8001 (固形分 2%) (出光テクノファイン株式会社製)

#### 【0107】

表 1~4 から明らかなように、本発明に係る実施例 1~8 のしわ改善用皮膚外用剤は、しわ改善効果に優れ、剥離、テカリ、べたつき感、違和感のないものであることが分かる。これらに対して、本発明の構成要件を満たさない比較例 1~11 のしわ改善用皮膚外用剤はいずれも本発明の効果を発揮し得ないものであった。

#### 【0108】

以下、さらに本発明しわ改善用皮膚外用剤の実施例を示す。また、前記効果試験をこれらにおいて行ったところ、いずれも優れた結果が得られた。

#### 【0109】

〔実施例 9〕しわ改善用皮膚外用剤 (クリームタイプ)

成分	配合量 (質量%)
(1) ステアリルアルコール	6.0
(2) ステアリン酸	2.0
(3) 水添ラノリン	4.0
(4) スクワラン	9.0
(5) オクチルドデカノール	10.0
(6) 1, 3-ブチレングリコール	6.0
(7) 製造例 1 のポリウレタン水分散物	5.0 (固形分 1.0)
(8) 製造例 2 のポリウレタン水分散物	10.0 (固形分 2.0)
(9) 非乳化性架橋型シリコンの膨潤物 (注 1)	20.0 (固形分 3.2)
(10) PEG1500	4.0
(11) モノヤシ油脂肪酸ポリオキシエチレン (20) ソルビタン (注 2)	3.0
(12) モノステアリン酸グリセリン	2.0
(13) エチルパラベン	0.1
(14) ブチルパラベン	0.1
(15) トコフェロール	0.01
(16) 香料	0.1
(17) 精製水	残余
	計 100.0

#### 【0110】

(注1) DC9041 (固形分 16%) (東レ・ダウコーニング株式会社製)

(注2) NIKKOL TL-10 (日光ケミカルズ株式会社製)

#### 【0111】

##### <製法>

(17) に (6)、(10)、(13) (14) を加え、70℃ に加熱調製した。次いで、(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(9)、(11)、(12)、(15)、(16) の油相を 70℃ に調製した。これを先の水相に加えて、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にして、(7)、(8) を添加した。脱気、ろ過、冷却をして、目的のしわ改善用クリームを得た。

#### 【0112】

〔実施例 10〕しわ改善用皮膚外用剤 (ローションタイプ)

成分	配合量 (質量%)
(1) パルミチン酸	2.0
(2) セチルアルコール	1.5
(3) ワセリン	4.0
(4) スクワラン	5.0
(5) グリセロールトリ-2-エチル-ヘキサン酸エステル	2.0
(6) ソルビタンモノオレイン酸エステル	2.0
(7) ジプロピレングリコール	5.0
(8) PEG1500	3.0
(9) 製造例1のポリウレタン水分散物	2.0 (固形分0.4)
(10) 製造例2のポリウレタン水分散物	8.0 (固形分1.6)
(11) 非乳化性架橋型シリコンの膨潤物 (注1)	30.0 (固形分1.8)
(12) トリエタノールアミン	1.0
(13) メチルパラベン	0.1
(14) フェノキシエタノール	0.1
(15) 香料	0.1
(16) 精製水	残余
	合計100.0

## 【0113】

(注1) GRANSIL GCM-5 (固形分約6%) (GRANT社製)

## 【0114】

## &lt;製法&gt;

(16)に(7)、(8)、(13)、(14)を加え、70℃に加熱調製した。(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(11)、(15)の油相を70℃に調製した。この油相を先に調製した水相に加え、予備乳化を行った。次いで、(12)を加え、ホモキサーにて乳化粒子を均一にした後、(9)、(10)を添加して、目的のしわ改善用ローションを得た。

## 【0115】

[実施例11] しわ改善用皮膚外用剤 (クリームタイプ)

成分	配合量 (質量%)
(1) ベヘニルアルコール	1.0
(2) バチルアルコール	2.0
(3) 水添ポリイソブテン	4.0
(4) 流動パラフィン	9.0
(5) デカメチルシクロペンタシロキサン	10.0
(6) 1,3-ブチレングリコール	3.0
(7) グリセリン	5.0
(8) 製造例1のポリウレタン水分散物	5.0 (固形分1.0)
(9) 製造例2のポリウレタン水分散物	10.0 (固形分2.0)
(10) 非乳化性架橋型シリコンの膨潤物 (注1)	20.0 (固形分3.0)
(11) PEG20000	4.0
(12) 自己乳化型モノステアリン酸グリセリン (注2)	3.0
(13) モノステアリン酸グリセリン	2.0
(14) エチルパラベン	0.1
(15) ブチルパラベン	0.1
(16) トコフェロール	0.01
(17) 香料	0.1
(18) 精製水	残余
	合計100.0

## 【0116】

## &lt;製法&gt;

(18) に (6)、(7)、(11)、(14) (15) を加え、70℃に加熱調製した。次いで、(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(10)、(12)、(13)、(16)、(17) の油相を 70℃に調製した。これを先の水相に加えて、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にして、(8)、(9) を添加した。脱気、ろ過、冷却をして、目的のしわ改善用クリームを得た。

## 【0117】

(注1) GRANSIL ININ (固形分約15%) (GRANT社製)

(注2) NIKKOL MGS-ASE (日光ケミカルズ株式会社製)

## 【0118】

〔実施例12〕しわ改善用皮膚外用剤 (ローションタイプ)

成分	配合量 (質量%)
(1) パルミチン酸	2.0
(2) セチルアルコール	1.5
(3) ワセリン	4.0
(4) スクワラン	5.0
(5) グリセロールトリ 2-エチルーヘキサン酸エステル	2.0
(6) ソルビタンモノオレイン酸エステル	2.0
(7) ジプロピレングリコール	5.0
(8) PEG1500	3.0
(9) 製造例1のポリウレタン水分散物	2.0 (固形分0.4)
(10) 製造例2のポリウレタン水分散物	8.0 (固形分1.6)
(11) 非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注1)	30.0 (固形分1.5)
(12) トリエタノールアミン	1.0
(13) メチルパラベン	0.1
(14) フェノキシエタノール	0.1
(15) 香料	0.1
(16) 精製水	残余
	合計100.0

## 【0119】

(注1) KSG-44 (固形分約5%) (信越化学工業株式会社製)

## 【0120】

## &lt;製法&gt;

(16) に (7)、(8)、(13)、(14) を加え、70℃に加熱調製した。(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(11)、(15) の油相を 70℃に調製した。この油相を先に調製した水相に加えて、予備乳化を行った。次いで、(12) を加えて、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にした後、(9)、(10) を添加して、目的のしわ改善用ローションを得た。

## 【0121】

〔実施例13〕しわ改善用皮膚外用剤 (ジェルタイプ)

成分	配合量 (質量%)
(1) ポリアクリル酸ナトリウム/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS) 共重合体 (注1)	2.1 (有効分0.79)
(2) 製造例1のポリウレタン水分散物	2.0 (固形分0.4)
(3) 製造例2のポリウレタン水分散物	8.0 (固形分1.6)
(4) 非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注2)	30.0 (固形分1.5)
(5) トリエタノールアミン	1.0
(6) メチルパラベン	0.1
(7) フェノキシエタノール	0.1
(8) 香料	0.1

(9) 精製水	残余
(10) グリセリン	5.0
(11) 1, 3-ブチレングリコール	3.0
	合計 100.0

## 【0122】

(注1) SIMULGEL EG (有効分 37.5%) (セピック社製)

(注2) KSG-15 (固形分約 5%) (信越化学工業株式会社製)

## 【0123】

## &lt;製法&gt;

(9) に (1)、(5)、(6)、(7)、(10)、(11) を加え、これに (4) と (8) の混合物を加え、ホモミキサーにて均一に分散する。次いで、(2)、(3) を添加して、目的のしわ改善用ジェルを得た。

## 【0124】

[実施例 14] しわ改善用皮膚外用剤 (クリームタイプ)

成分	配合量 (質量%)
(1) ベヘニルアルコール	2.0
(2) ステアリルアルコール	3.0
(3) パルミチン酸オクチル	3.0
(4) $\alpha$ -オレフィンオリゴマー	5.0
(5) ジメチルポリシロキサン (6 mPa · s)	10.0
(6) 1, 3-ブチレングリコール	3.0
(7) グリセリン	5.0
(8) 製造例 1 のポリウレタン水分散物	5.0 (固形分 1.0)
(9) 製造例 2 のポリウレタン水分散物	10.0 (固形分 2.0)
(10) 非乳化性架橋型シリコンの膨潤物 (注1)	20.0 (固形分 5.0)
(11) PEG 20000	4.0
(12) モノヤシ油脂肪酸ポリオキシエチレン (20) ソルビタン (注2)	3.0
(13) モノステアリン酸グリセリン	2.0
(14) エチルパラベン	0.1
(15) ブチルパラベン	0.1
(16) トコフェロール	0.01
(17) 香料	0.1
(18) 精製水	残余
	合計 100.0

## 【0125】

(注1) KSG-16 (固形分約 25%) (信越化学工業株式会社製)

(注2) NIKKOL TL-10 (日光ケミカルズ株式会社製)

## 【0126】

## &lt;製法&gt;

(18) に (6)、(7)、(11)、(14) (15) を加え、70℃に加熱調製した。次いで、(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(10)、(12)、(13)、(16)、(17) の油相を 70℃に調製した。これを先の水相に加えて、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にして、(8)、(9) を添加した。脱気、ろ過、冷却をして、目的のしわ改善用クリームを得た。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 しわ改善効果、使用性、使用感に優れたしわ改善用の皮膚外用剤を提供すること

。

【解決手段】 (a) 非乳化性架橋型シリコーンと、(b) 成膜収縮率が20%以下のポリウレタンを主成分として含む成膜収縮率が20%以下の皮膜形成性ポリマー、(c) 液状油分、(d) 水を含むことを特徴とするしわ改善用皮膚外用剤。本発明のしわ改善用皮膚外用剤は、従来のポリマーの皮膜を利用したしわ改善用皮膚外用剤とは異なり、成膜収縮率の低い前記ポリマーの皮膜を用いることが一つの特徴である。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 2 4 5 0 7 9
受付番号	5 0 4 0 1 4 3 0 8 6 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 8 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 8月25日

特願 2 0 0 4 - 2 4 5 0 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 9 5 9 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区銀座 7 丁目 5 番 5 号
氏 名	株式会社資生堂